

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-109345

(43)Date of publication of application : 18.04.2000

(51)Int.Cl.

C03C 17/34

G02B 1/11

G09F 9/00

G09F 9/30

H01J 11/02

(21)Application number : 11-221292

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1999

(72)Inventor : NAKAMURA KOICHIRO
TSUJINO TOSHIFUMI

(30)Priority

Priority number : 10221353 Priority date : 05.08.1998 Priority country : JP

(54) GLASS PRODUCT COATED WITH ANTIREFLECTION COLOR FILM AND OPTICAL
FILTER FOR PLASMA DISPLAY PANEL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass product coated with an antireflection color film which has excellent antireflection performance for visible rays and which arbitrarily controls the color tone of transmitted light and which has high transmittance for visible rays, and to provide an optical filter for a PDP by using the product described above.

SOLUTION: This glass product coated with an antireflection color film is produced by forming a high refractive index film on a transparent glass substrate having a refractive index of 1.47 to 1.53, and further forming a low refractive index film on the high refractive index film. The high refractive index film has a refractive index of 1.59 to 2.30 and a thickness of 80 to 140 nm, and contains 0 to 85 wt.% silicon oxide, 10 to 95 wt.% titanium oxide and 5 to 30 wt.% gold fine particles. The low refractive index film has a refractive index smaller by at least 0.20 than that of the high refractive index film, has a film thickness of 70 to 99 nm, and contains 90 to 100 wt.% silicon oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-109345

(P2000-109345A)

(43) 公開日 平成12年4月18日 (2000. 4. 18)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 3 C 17/34		C 0 3 C 17/34	Z
G 0 2 B 1/11		G 0 9 F 9/00	3 0 9 A
G 0 9 F 9/00	3 0 9		3 1 8 A
	3 1 8		3 2 1 D
	3 2 1	9/30	3 1 6 Z
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-221292

(22) 出願日 平成11年8月4日 (1999. 8. 4)

(31) 優先権主張番号 特願平10-221353

(32) 優先日 平成10年8月5日 (1998. 8. 5)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72) 発明者 中村 浩一郎

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72) 発明者 辻野 敏文

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(74) 代理人 100069084

弁理士 大野 精市

(54) 【発明の名称】 反射防止着色膜被覆ガラス物品およびプラズマディスプレイパネル用光学フィルタ

(57) 【要約】

【課題】 可視光の反射防止性能が優れ、しかも透過光の色調を自由に制御することができ、可視光透過率が高い反射防止着色膜被覆ガラス物品、およびそれを用いたPDP用の光学フィルタを提供する。

【解決手段】 屈折率が1.47~1.53の透明ガラス基板上に、1.59~2.30の屈折率および80~140nmの膜厚を有し、重量%で表わして0~85%のケイ素酸化物、10~95%のチタン酸化物および5~30%の金微粒子を含有する高屈折率膜を形成し、前記高屈折率膜上に、1.35~1.58の範囲内でかつ前記高屈折率膜の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の屈折率、および70~99nmの膜厚を有し、重量%で表わして90~100%のケイ素酸化物を含有する低屈折率膜を形成してなる反射防止着色膜被覆ガラス物品である。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率が1.47～1.53の透明ガラス基板上に、1.59～2.30の屈折率および80～140nmの膜厚を有し、重量%で表わして0～85%のケイ素酸化物、10～95%のチタン酸化物および5～30%の金微粒子を含有する高屈折率膜を形成し、前記高屈折率膜上に、1.35～1.58の範囲内でかつ前記高屈折率膜の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の屈折率、および70～99nmの膜厚を有し、重量%で表わして90～100%のケイ素酸化物を含有する低屈折率膜を形成してなる反射防止着色膜被覆ガラス物品。

【請求項2】 屈折率が1.47～1.53の透明ガラス基板上に、1.59～2.30の屈折率および80～140nmの膜厚を有し、重量%で表わして0～89%のケイ素酸化物、11～100%のチタン酸化物を含有する高屈折率膜を形成し、該高屈折率膜上に、1.35～1.58の範囲内でかつ前記高屈折率膜の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の屈折率、70～99nmの膜厚を有し、重量%で表わして70～95%のケイ素酸化物および4～30%の金微粒子を含有する低屈折率膜を形成してなる反射防止着色膜被覆ガラス物品。

【請求項3】 屈折率が1.47～1.53の透明ガラス基板上に、1.59～2.30の屈折率および80～140nmの膜厚を有し、重量%で表わして0～89%のケイ素酸化物、10～100%のチタン酸化物および0～30%の金微粒子を含有する高屈折率膜を形成し、前記高屈折率膜上に、1.35～1.58の範囲内でかつ前記高屈折率膜の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の屈折率、および70～99nmの膜厚を有し、重量%で表わして70～100%のケイ素酸化物および0～30%の金微粒子を含有する低屈折率膜を形成してなり、ここにおいて、高屈折率膜中の金微粒子含有量と低屈折率膜中の金微粒子含有量の和が4～30重量%である反射防止着色膜被覆ガラス物品。

【請求項4】 前記ガラス物品が、L a b表色系で表わして、aが-15.0～20.0、bが-15.0～3.0の色度で表わされる透過色を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の反射防止着色膜被覆ガラス物品。

【請求項5】 前記ガラス物品が、L a b表色系で表わして、aが-5.0～10.0、bが-5.0～3.0の色度で表わされる透過色を有する請求項1～3のいずれか1項に記載の反射防止着色膜被覆ガラス物品。

【請求項6】 前記ガラス物品が、6.0%以下の可視光線反射率（12度の入射角で被膜面側から光を入射させ、裏面からの反射も含む）を有する請求項1～5のいずれか1項に記載の反射防止着色膜被覆ガラス物品。

【請求項7】 前記ガラス物品が、1.0%以下の膜面の可視光線反射率（12度の入射角で被膜面側から光を

入射させ、裏面からの反射光を遮断する）を有する請求項1～6のいずれか1項に記載の反射防止着色膜被覆ガラス物品。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載のガラス物品の、反射防止着色膜を被覆した面と反対側の面に、電磁波遮蔽層を設けたことを特徴とするプラズマディスプレイパネル用光学フィルタ。

【請求項9】 前記光学フィルタが、L a b表色系で表わして、aが-3.0～3.0、bが-3.0～3.0の色度で表わされる透過色を有する請求項8に記載のプラズマディスプレイパネル用光学フィルタ。

【請求項10】 前記透明ガラス基板が高歪点を有する透明ガラス板である請求項1～7のいずれか1項に記載の着色反射防止膜被覆ガラス物品。

【請求項11】 請求項10記載の着色反射防止膜被覆ガラス物品を前面ガラスとして用いてなるプラズマディスプレイパネル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は反射防止着色膜被覆ガラス物品、特に可視光反射を低減し透過色調を調節する反射防止着色膜被覆ガラス板およびそれを用いてなる光学フィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】反射防止膜については、従来よりカメラやメガネなどの光学部品、あるいは表示パネル、ディスプレイなどのOA電子機器の表示部などに用いられてきた。これらの反射防止膜は、視認性を高めるため、あるいは元来、具備する光学特性をさらに高めるため、低反射性ととともに高透過率が要求されている。

【0003】貴金属微粒子を無機酸化物中にドーブした着色膜については、これまで数多く知られている。例えばシリカ-チタニア膜中に金微粒子をドーブすることにより着色膜付きガラスが得られること、および膜中のシリカおよびチタニアの量によって赤色、赤紫色、青色、青緑色、緑色などの色が得られることが開示されている。〔例えば（イ）H.Kozuka, Control of Optical properties of gel-derived oxide coating films containing finemetal particles（ゲル由来の金属微粒子含有酸化物被覆膜の光学的性質の制御）、J. Sol-Gel Sci. Tech., 2, 741-744 (1994)、および特開平6-191896〕

【0004】またシリカ膜またはシリカ-チタニア膜中に金微粒子をドーブすることにより可視光反射率（膜面側から光照射）が5～7%であり、赤～赤紫～グリーングレー～グレーに着色され、厚みが80～140nmの着色膜被覆ガラス物品について開示されている（（ロ）特開平9-295834）。

【0005】一方プラズマディスプレイパネル（PD P）は、大画面壁掛けテレビとして近年実用化され、さ

(3)

3

らに普及するための開発が盛んになされている。このPDPの前面に、外光の反射を防止するための多層反射防止膜の層、および電磁波遮蔽層を有し、PDPの発光色を補正する光学フィルタを設けることが知られている。例えば、着色透明基板（アクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂製で、PDPの発する過剰の赤色成分を吸収する顔料を樹脂中に混合することにより、本来は青色であるべき発色色調が紫がかって見えるのを防止する）の一方表面に反射防止フィルム（屈折率の異なる材料の膜を複数重ねて蒸着したもの）を透明粘着剤で接合し、透明基板の他方表面には、（1）電磁波および近赤外領域の線スペクトルを遮蔽するフィルム（例えば、PETフィルム表面に銀-無機酸化物微粒子をスパッタしたもの）、および（2）干渉縞防止フィルム（例えば透明フィルムの外側表面に微細な凹凸を形成し、PDPに接触させた場合にもPDPに密着しないようにしたもの）をその順に透明粘着剤で接合したものが知られている。

（例えば（ハ）特開平9-306366）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】前記貴金属微粒子をドープした着色膜（イ）については、色調をある程度自由にコントロールできるものの反射防止性能がほとんどなかった。また反射率について述べられているもの（ロ）についても、可視光線反射率の値が無処理の透明基板とあまり差がなく、しかも透過率が著しく下がるという問題もあった。

【0007】一方PDPに用いる光学フィルタに関して、前記（ハ）では、樹脂板の中に顔料を混合し、しかもその表面に反射防止フィルムを張り付けるので製作費がかさむといった問題があった。

【0008】本発明は上記の従来技術の課題を解決し、可視光の反射防止性能が優れ、しかも透過光の色調を自由に制御することができ、可視光透過率が高い反射防止着色膜被覆ガラス物品を提供すること、およびそれを用いたPDP用の光学フィルタを提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明ガラス基板上に、屈折率の異なる2層からなる反射防止膜を形成するとともに、このうちの少なくとも1層を選択的吸収膜として着色機能をもたせることにより反射防止着色膜を得るものである。

【0010】すなわち本発明は、屈折率が1.47～1.53の透明ガラス基板上に、1.59～2.30の屈折率および80～140nmの膜厚を有し、重量%で表わして0～85%のケイ素酸化物、10～95%のチタン酸化物および5～30%の金微粒子を含有する高屈折率膜を形成し、前記高屈折率膜上に、1.35～1.58の範囲内でかつ前記高屈折率膜の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の屈折率、および70～99

4

nmの膜厚を有し、重量%で表わして90～100%のケイ素酸化物を含有する低屈折率膜を形成してなる反射防止着色膜被覆ガラス物品であり、また、上記透明ガラス基板上に、1.59～2.30の範囲内でかつ前記高屈折率膜の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値の屈折率および80～140nmの膜厚を有し、重量%で表わして0～89%のケイ素酸化物、11～100%のチタン酸化物を含有する高屈折率膜を形成し、該高屈折率膜上に、1.35～1.58の屈折率、70～99nmの膜厚を有し、重量%で表わして70～95%のケイ素酸化物および4～30%の金微粒子を含有する低屈折率膜を形成してなる反射防止着色膜被覆ガラス物品である。

【0011】本発明における上記高屈折率膜の各成分について、以下に説明する。ケイ素酸化物は必須成分ではないが膜の屈折率を調整するために有効であり、その含有量が低い場合は着色膜の屈折率が高くなり膜は青緑色を呈する。逆に含有量が多い場合は着色膜の屈折率が低くなり膜は赤紫色を呈する。ケイ素酸化物含有量が多すぎると、膜の加熱工程で膜の大きな収縮により基板が変形するので、ケイ素酸化物の含有量は、 SiO_2 に換算して0～85重量%であり、好ましくは0～70重量%である。

【0012】チタン酸化物は膜の成膜のためにまた着色膜の屈折率を高めるために必要であり、その含有量が低い場合は着色膜の屈折率が低くなり膜は赤紫を呈し、またその含有量が多い場合は着色膜の屈折率が大きくなり膜は青緑色を呈する。チタン酸化物の含有量が多すぎると、膜の成膜性および透明性が低下するので、その含有量は TiO_2 に換算して10～95重量%であり、好ましくは20～90重量%であり、更に好ましくは25～85重量%である。

【0013】金は着色用微粒子として、高屈折率膜に色を与えるために必要であり、その含有量があまり低すぎると十分な着色が得られず、逆に多すぎると膜の耐久性が低下したり、余剰の金微粒子が膜の外に出てしまつて着色に寄与しない。従って、金微粒子の含有量は5～30重量%であり、好ましくは5～25重量%であり、更に好ましくは8～23重量%である。

【0014】高屈折率膜の厚み d_1 （物理膜厚）は、あまり薄すぎると反射防止効果が低くなり、また着色効果も小さくなる。逆に厚すぎると反射防止効果が低くなり、またクラックが入ったりして膜強度が低下するので、80～140nmであり、好ましくは85～125nmであり、更に好ましくは89～125nmである。そして高屈折率膜の屈折率 n_1 は低すぎると反射防止効果が十分に得られないため、1.59～2.30であり、好ましくは1.65～2.23であり、更に好ましくは1.70～2.20である。なおこの高屈折率膜の屈折率は、金微粒子を含有しない状態の、ケイ素酸化物

(4)

5

およびチタン酸化物を含有する膜についての550 nm波長での値として定義する。高屈折率膜の光学膜厚 ($n_1 d_1$) は可視光域 (380~680 nm) 内のいずれかの波長の4分の1の値を有することが可視光反射率を減少させるために好ましく、具体的には高屈折率膜の光学膜厚は95~170 nmの範囲内にあることが好ましい。しかしこの範囲内では反射色が赤みを帯びやすく、赤色の反射色は好まれないことが多いので、反射色に青みを帯びさせるためには、上記範囲よりもやや大きな光学膜厚155~230 nmが選ばれることが好ましい。

【0015】本発明の低屈折率膜について、以下に説明する。ケイ素酸化物は膜の成膜のためにまた低屈折率膜の屈折率を低めるために必要であり、ケイ素酸化物の含有量はSiO₂に換算して90~100重量%であり、好ましくは92~100重量%であり、更に好ましくは95~100重量%である。

【0016】低屈折率膜の厚み d_2 (物理膜厚) は、あまり薄すぎると反射防止効果が低くなり、逆に厚すぎてもクラックが入ったりして膜強度が低下するので、70~99 nmであり、好ましくは75~95 nmであり、更に好ましくは77~93 nmである。そして低屈折率膜の屈折率は高すぎると反射防止効果が十分に得られないため、低屈折率膜の屈折率 n_2 は1.35~1.58の範囲内でかつ前記高屈折率膜の屈折率に比して少なくとも0.20小さい値であり、好ましくは1.36~1.53であり、更に好ましくは1.37~1.49である。なおこの低屈折率膜の屈折率は、550 nm波長での値として定義し、そして後述のように低屈折率膜に金微粒子を含有させる場合の低屈折率膜の屈折率は、金微粒子を含有しない状態の、ケイ素酸化物を含有する膜についての値として定義する。低屈折率膜の光学膜厚

($n_2 d_2$) は可視光域 (380~680 nm、好ましくは視感度が高い420~600 nm) 内のいずれかの波長の4分の1の値を有することが可視光反射率を減少させるために好ましく、具体的には低屈折率膜の光学膜厚は105~150 nmの範囲内にあることが好ましい。

【0017】以上は金微粒子を高屈折率膜に含有させた場合について述べたが、金微粒子を高屈折率膜に含有させる代わりに前記低屈折率膜に含有させてもよい。この場合、金微粒子を含有させない高屈折率膜の各成分について以下に説明する。

【0018】ケイ素酸化物は必須成分ではないが膜の屈折率を調整するために有効である。ケイ素酸化物含有量が多すぎると、膜の加熱工程で膜の大きな収縮により基板が変形するので、ケイ素酸化物の含有量は、SiO₂に換算して0~89重量%であり、好ましくは10~75重量%であり、更に好ましくは20~70重量%である。

【0019】チタン酸化物は膜の成膜のためにまた着色膜の屈折率を高めるために必要である。チタン酸化物の

6

含有量が多すぎると、反射防止の効果が得られ難くなり、膜の成膜性および透明性が低下するので、その含有量はTiO₂に換算して11~100重量%であり、好ましくは20~95重量%であり、更に好ましくは30~85重量%である。

【0020】そして金微粒子を含有させた低屈折率膜について、以下に説明する。ケイ素酸化物は膜の成膜のためにまた低屈折率膜の屈折率を低めるために必要であり、ケイ素酸化物の含有量はSiO₂に換算して70~96重量%であり、好ましくは72~96重量%であり、更に好ましくは75~96重量%である。

【0021】低屈折率膜中の金微粒子は、着色用微粒子として、低屈折率膜に色を与えるために必要であり、その含有量が多すぎると十分な着色が得られず、逆に多すぎると膜の耐久性が低下したり、余剰の金微粒子が膜の外に出てしまつて着色に寄与しない。従つて、金微粒子の含有量は4~30重量%であり、好ましくは4~25重量%であり、更に好ましくは4~23重量%である。

【0022】以上は、金微粒子を高屈折率膜に含有させる場合および、金微粒子を前記低屈折率膜に含有させる場合について説明した。しかしこれらの場合以外、すなわち、金微粒子を高屈折率膜および低屈折率膜の両方に含有させてもよい。この場合、高屈折率膜は、上記の高屈折率膜の場合と同様な理由で、ケイ素酸化物を、SiO₂に換算して0~89重量%、好ましくは10~75重量%、さらに好ましくは20~65重量%、チタン酸化物を、TiO₂に換算して10~100%、好ましくは20~95%、更に好ましくは30~85重量%、そして金微粒子を0~30重量%、それぞれ含有する。そして低屈折率膜は、上記の低屈折率膜の場合と同様な理由で、ケイ素酸化物を、SiO₂に換算して70~100重量%、好ましくは72~96重量%、さらに好ましくは75~96重量%、そして金微粒子を0~30重量%含有する。ここにおいて、高屈折率膜中の金微粒子含有量と低屈折率膜中の金微粒子含有量の和は4~30重量%であり、好ましくは4~25重量%、更に好ましくは8~20重量%である。

【0023】上記金微粒子を含有しまたは含有しない高屈折率膜はケイ素酸化物、チタン酸化物の他に他の成分、例えば、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化コバルト、酸化クロム、酸化銅、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化鉄および金微粒子 (高屈折率膜が金微粒子含有を必須としない場合) 等を、ZrO₂、CeO₂、ZnO、Ta₂O₅、CoO、CrO、CuO、MnO、NiO、Fe₂O₃およびAuに換算して、これらの合計を少量、例えば10重量%以下含有していても差し支えない。ここにおいて、高屈折率膜中のAu微粒子含有量と低屈折率膜中のAu微粒子含有量の合計は30重量%を超えないことが好ましい。

(5)

7

【0024】また、同様に、上記金微粒子を含有したものは含有しない低屈折率膜はケイ素酸化物の他に他の成分、例えば、チタン酸化物、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化コバルト、酸化クロム、酸化銅、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化鉄および金微粒子（低屈折率膜が金微粒子含有を必須としない場合）等を、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 CoO 、 CrO 、 CuO 、 MnO 、 NiO 、 Fe_2O_3 およびAuに換算して、これらの合計を少量、例えば10重量%以下含有していても差し支えない。ここにおいて、低屈折率膜中のAu微粒子含有量と高屈折率膜中のAu微粒子含有量の合計は30重量%を超えないことが好ましい。

【0025】本発明の高屈折率膜および低屈折率膜を形成する方法としては、ゾルーゲル法、スパッタ法、CVD法等で形成することが可能であるが、コストの面からゾルーゲル法による方が望ましい。ゾルーゲル法によるコーティングについてはスピコート法、ディップコート法、フローコート法、メニスカスコート法、ロールコート法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法などが用いられる。

【0026】本発明の高屈折率膜および低屈折率膜をゾルーゲル法により、例えば、チタン酸化物、ケイ素酸化物および金微粒子を含有する光学薄膜を形成する場合、その塗布液組成物は、チタン化合物、ケイ素化合物、金原料および溶媒からなり、チタン化合物、ケイ素化合物および金原料を有機溶媒に混合することにより得られる。

【0027】チタン化合物としてはチタンアルコキシド、チタンアルコキシド塩化物、チタンキレート化合物などが用いられる。チタンアルコキシドとしてはチタンメトキシド、チタンエトキシド、チタン*n*-プロポキシド、チタンイソプロポキシド、チタン*n*-ブトキシド、チタンイソブトキシド、チタンメトキシプロポキシド、チタンステアリルオキシド、チタン2-エチルヘキシオキシドなどが例示できる。チタンアルコキシド塩化物としてはチタンクロリドトリイソプロポキシド、チタンジクロリドジエトキシドなどが挙げられる。チタンキレート化合物としては、チタントリイソプロポキシド（2,4-ペンタンジオネート）、チタンジイソプロポキシド（ビス-2,4-ペンタンジオネート）、チタンアリルアセテートトリイソプロポキシド、チタンビス（トリエタノールアミン）ジイソプロポキシド、チタンジ*n*-ブトキシド（ビス-2,4-ペンタンジオネート）などが用いられる。

【0028】ケイ素化合物としてはシリコンアルコキシドをアルコールなどの溶媒に混ぜ、酸性や塩基性の触媒で加水分解、重合を進めたものが用いられる。シリコンアルコキシドとしてはシリコンメトキシド、シリコンエトキシドあるいはそれらのオリゴマー体が用いられる。酸触媒としては塩酸、硫酸、硝酸、酢酸、しゅう酸、ト

8

リクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、リン酸、フッ酸、蟻酸などが用いられる。塩基性触媒としてはアンモニア、アミン類が用いられる。

【0029】金微粒子の原料としては、塩化金酸4水和物、塩化金酸3水和物、塩化金酸ナトリウム2水和物、シアン化金、シアン化カリウム金、金ジエチルアセチルアセトネート錯体、あるいは金コロイド分散溶液などが挙げられる。

【0030】上記高屈折率膜および低屈折率膜の形成に用いられる塗布液組成物に用いられる有機溶媒は、コーティング方法に依存するが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルグリコール、セロソルブアセテート、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジアセトンアルコールなどが挙げられる。塗布液組成物は上述した溶媒を単独でまたは塗布液の粘度、表面張力などを調節するために複数用いても構わない。また安定化剤、レベリング剤、増粘剤などを必要に応じて少量加えても構わない。溶媒使用量は最終的に得られる高屈折率膜および低屈折率膜の膜厚、採用するコーティング方法にも依存するが、通常は全固形分が1~20%の範囲内に入るように使用される。

【0031】上記塗布液組成物を前記塗布方法で塗布したあと、乾燥または／および250℃以上の温度で加熱焼成し、ついで、次の塗布液を塗布したあと、乾燥または／および250℃以上の温度で加熱焼成することにより反射防止着色膜被覆ガラス物品が完成する。このようにして得られた被膜は、透明性、耐環境性、耐擦傷性などの性能に優れ、積層されていても、高屈折率膜の層と低屈折率膜の層の緻密化の過程における熱収縮率の違いにより生じやすい膜剥離およびクラックの生成を抑制することができる。

【0032】上記の乾燥または／および250℃以上の加熱による焼成を用いる製造方法に代えて次に述べる光照射方法を用いることもできる。すなわち、上記塗布液組成物を前記塗布方法で塗布したあと、可視光線よりも波長の短い電磁波を塗膜に照射する工程を行い、引き続き次の塗布液を塗布したあと、可視光線よりも波長の短い電磁波を塗膜に照射する工程を行うという、塗布-乾燥工程を繰り返す方法である。可視光線より短い波長を有する電磁波としては、 γ 線、X線、紫外線があるが、大面積を有する基板への照射を考慮した装置上の実用性の点から紫外線照射が好ましい。紫外光源としてはエキシマランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メ

(6)

9

タルハライドランプなどが用いられる。365nmを主波長とし254nm、303nmを効率良く発光する高圧水銀ランプを用いて、 $10\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $50\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 以上の照射強度で塗膜に照射することが望ましい。このような紫外線光源を用いて、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上、さらに好ましくは $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の照射エネルギーを、本発明の塗布液組成物を用いて塗布された塗膜面に照射することにより、低温で透明性、耐環境性、耐擦傷性などの性能に優れ、クラックの生じにくい膜を与える。

【0033】また紫外線を照射しながら熱による乾燥および/または焼成を同時に行ってもよい。紫外線照射による乾燥方法と、好ましくは 250°C 以下の温度での熱乾燥による乾燥工程を同時に用いることにより、透明性、耐環境性、耐擦傷性などの性能に優れた塗膜を与え、積層されていても高屈折率膜の層と低屈折率膜の層の緻密化の過程における熱収縮率の違いにより生じやすい膜剥離およびクラックの生成を抑制することができる。このように紫外線照射を利用することにより、乾燥工程の高速化がなされ生産性を飛躍的に向上させることができる。

【0034】本発明における透明ガラス基材としては、屈折率が $1.47\sim 1.53$ の透明ガラス物品、例えば透明なソーダライム珪酸塩ガラス組成を有する、無着色のガラス板、緑色、ブロンズ色等に着色され、または紫外線、または熱線を遮断する性能を有するガラス板その他の形状を有する透明ガラス基板等を使用してもよく、厚みが $0.5\text{mm}\sim 5.0\text{mm}$ の、PDPその他のディスプレイ用のガラス板、自動車用ガラス板および建築用ガラス板が好ましく用いられ、そのガラス板の片側表面または両側表面上記反射防止着色膜を被覆することができる。板状の反射防止着色膜被覆ガラス物品の両表面が常圧または減圧された空気その他の気体に接している状態で使用される場合には、ガラス基板の両側表面に反射防止着色膜を被覆させることにより可視光反射率を最も小さくすることができる。板状の反射防止着色膜被覆ガラス物品の一方表面が例えばプラスチック膜を介して各種パネルに接合、または密着して使用される場合には、反射防止着色膜は前記ガラス物品の他方の表面のみに被覆されているだけで充分であることが多い。

【0035】本発明の反射防止着色膜被覆ガラス物品、特にPDPのようなディスプレイ装置の前面ガラス、自動車窓、建築用窓等に用いられる着色膜被覆ガラス板は、好ましくはLab表色系で表して、aが $-15.0\sim 20.0$ 、bが $-15.0\sim 3.0$ の範囲の色度で表される透過色を有する。より好ましくはLab表色系で表して、aが $-5.0\sim 10.0$ 、bが $-5.0\sim 3.0$ の範囲の色度で表される透過色を有する。

10

【0036】本発明の反射防止着色膜被覆ガラス物品は、選択的吸収を利用した反射低減性に優れたガラス物品を提供する。また着色吸収膜により意匠性に優れたガラス物品を提供する。また本発明の反射防止着色膜被覆ガラス物品と電磁波遮蔽膜などと組み合わせて、PDPの前面に密着させて用いる光学フィルタとして利用できる。その場合、選択吸収膜を利用していることから、PDPの発光色を調節する光学フィルタを提供する。例えば、PDPでは青色を発光する蛍光体が青色以外にわずかに赤色成分を発色する性質を有しているため青色に表示されるべき部分が紫がかった色で表示される場合、蛍光体の赤色成分を本発明の着色膜で吸収させて、PDPからの発光色をバランスさせることができる。また電磁波遮蔽層として銀多層膜を用いた場合に、従来の光学フィルタの透過色が黄緑色になるが、本発明の反射防止着色膜として透過色が赤紫になるものを使用することにより、フィルタ全体として透過色を中性グレー色あるいはブルーグレー色に調節することができる。上記の、反射防止着色膜を被覆した面と反対側の面に、電磁波遮蔽層を設けたプラズマディスプレイパネル用光学フィルタは、Lab表色系で表わして、aが $-3.0\sim 3.0$ 、bが $-3.0\sim 3.0$ の色度で表わされる透過色を有することが好ましい。なお、上記電磁波遮蔽層としては銀多層膜を用いる他に、合成樹脂製のメッシュ織物に高導電率の金属である銅または銅ニッケル等無電解めっきしたものを透明基板に張合せる方法、低抵抗ITO膜、銀薄膜、および銀薄膜からなる多層膜を透明基板に直接積層する方法やこれらを積層したフィルムを透明基板に張合せる方法等をとることができる。

【0037】PDPはその部品として前面ガラス板および背面ガラス板を有しているが、透明ガラス基板として高歪点ガラス板、すなわち歪点が 570°C 以上であるガラス基板を用いた本発明の反射防止膜被覆ガラス物品を、PDPの前面ガラス板として使用することにより、PDP用光学フィルタとPDPの前面ガラス板とを兼用させることができ、表面に反射防止膜を有するPDPを提供することができる。

【0038】

【発明の実施の形態】次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

【原液の調製】フラスコ中で攪拌しているチタンイソプロポキシド1モルに、アセチルアセトン2モルを滴下ロートで滴下した。この溶液を酸化チタン原液1とした。これは TiO_2 固形分を16.5%含有している。エチルシリケート（コルコート社製「エチルシリケート40」）50gに、0.1N塩酸6gとエチルセロソルブ44gを加え、室温で2時間攪拌した。この溶液を酸化ケイ素原液2とした。これは SiO_2 固形分を20%含有している。

【0039】〔膜形成用液組成物の作製〕ガラス基板か

(7)

11

ら数えて第1層の塗布液として、表1に示した組成比率にしたがって高屈折率膜形成用液組成物を作製した。酸化チタン原液1、溶媒（エチルセロソルブ）、酸化ケイ素原液2、金原料（塩化金酸4水和物）の順に所定量を混合し、2時間室温で攪拌して塗布液番号（H1～H15）で示す高屈折率膜形成用液組成物を得た。同様に表2に示した組成比率にしたがって塗布液番号（L1～L15）で示す低屈折率膜形成用液組成物を得た。

【0040】[実施例1～15、比較例1～4] 上記作製した塗布液H1を用いて、厚み1.1mmで10cm×10cmの寸法のソーダ石灰ケイ酸塩組成の無着色透明ガラス基板（屈折率=1.50）の片側表面上に回転数3000rpmで15秒間スピコートリングを行った。風乾の後に550℃で2分間熱処理して高屈折率着色膜を被覆し、次に上記作製した塗布液L1を回転数2000rpmで15秒間スピコートリングを行い、風乾の後に550℃で2分間熱処理して低屈折率膜を被覆し、高屈折率着色膜およびその上に形成した低屈折率膜からなる反射防止着色膜を被覆したガラス板を得た。このガラス板の可視光線反射率Rvisは、着色膜が被覆された膜面側からD光源光を12度の角度で入射させ、裏面側（非膜面）からの反射光を遮断した膜面側のみの反射率（「Rvis膜面」）および裏面側および膜面側からの反射を含む反射率（「Rvis両面」）の2通りを測定した。可視光線透過率Tvis（D光源光）はJIS R 3106に従い、透過光の色度についてはJIS Z 8729に従い測定した。

【0041】高屈折率膜および低屈折率膜の組成、屈折率および膜厚は表3、4に示す通りであり、可視光線透過率（Tvis）、透過光の色度、および可視光線反射率（Rvis）は表5に示す通りであった。また得られた着色膜は耐薬品性、耐摩耗性について良好な結果を示した。なお、上記反射防止着色膜を上記ガラス基板の両表面に被覆した場合、表面側および裏面側からの反射を含む反射率（「Rvis両面」）は、反射防止着色膜をガラス基板の片側表面のみに被覆した場合の反射率（「Rvis両面」）3.8%よりも小さく、1.2%であった。

【0042】同様にして表1、2に示した塗布液（H2*

12

*～H15およびL2～L15）を用いて、表3～表4に示すような組成、屈折率、および膜厚をそれぞれ有する高屈折率膜および低屈折率膜を被覆した反射防止着色膜被覆ガラス物品（実施例2～15）を得た。これらの光学特性の測定結果を表5にまとめた。

【0043】実施例1～8では、表5に示すように、赤色を吸収し透過色が緑色、すなわちLab表色系で表してa=-3.1～-8.4でb=-2.9～-7.8の透過光色度であり、膜面側のみの反射率（「Rvis膜面」）が1.0%以下の、反射防止膜被覆ガラス物品を得た。実施例9～11では、黄色を吸収し透過色が青色、すなわちLab表色系で表してa=0.3～0.8でb=-3.5～-10.5の透過光色度であり、膜面側のみの反射率（「Rvis膜面」）が1.0%以下の、反射防止膜被覆ガラス物品を得た。また実施例12～15では、緑色を吸収し透過色が紫～赤紫色、すなわちLab表色系で表してa=2.4～9.8でb=-5.3～-1.8の透過光色度であり、膜面側のみの可視光反射率（「Rvis膜面」）が1.0%以下の、反射防止膜被覆ガラス物品を得た。そして実施例1～15のすべての反射防止膜被覆ガラス物品は60%以上の可視光線透過率（Tvis）を示した。

【0044】高屈折率膜形成用塗布液または低屈折率膜形成用塗布液の塗布条件である、スピコートによる回転速度を調節することにより、表6、表7に示すように、高屈折率膜の膜厚を80～140nmの範囲の外に、または低屈折率膜の膜厚を70～99nmの範囲の外に変えた以外は実施例5と同じ方法で反射防止着色膜被覆ガラス物品（比較例1～4）を得た。それらの光学特性の測定結果は表8に示す通りである。比較例では、膜面側のみの可視光反射率（「Rvis膜面」）は3.0～4.2%であり、実施例（0.4～0.9%）に比べて可視光反射防止性能は明らかに劣っていた。また比較例の可視光線透過率（Tvis）は60%未満であり実施例（60%以上）に比べて劣っていた。

【0045】

【表1】

実施例 番号	塗布液 番号	酸化チタン 原液1 (g)	酸化ケイ素 原液2 (g)	金原料 (g)	溶媒 (g)
1	H1	25.8	0	1.3	73.0
2	H2	22.1	3.0	1.3	73.6
3	H3	20.6	4.3	1.3	73.9
4	H4	18.5	6.0	1.3	74.2
5	H5	15.5	6.5	2.0	76.1
6	H6	17.3	7.0	1.3	74.4
7	H7	18.5	7.8	0.7	73.1
8	H8	14.6	9.3	1.3	74.9

(8)

	13				14
9	H 9	7.9	12.8	2.0	77.4
10	H 10	8.5	14.3	1.3	76.0
11	H 11	9.4	15.3	0.7	74.7
12	H 12	10.0	16.8	0	73.3
13	H 13	10.0	16.8	0	73.3
14	H 14	10.0	16.8	0	73.3
15	H 15	9.7	16.1	0.35	73.9
16	H 16	10.0	16.8	0	73.3

【0046】

* 10 * 【表2】

実施例 番号	塗布液 番号	酸化ケイ素 原液2 (g)	Au原料 (g)	溶媒
1	L 1	25.0	0	75.0
2	L 2	25.0	0	75.0
3	L 3	25.0	0	75.0
4	L 4	25.0	0	75.0
5	L 5	25.0	0	75.0
6	L 6	25.0	0	75.0
7	L 7	25.0	0	75.0
8	L 8	25.0	0	75.0
9	L 9	25.0	0	75.0
10	L 10	25.0	0	75.0
11	L 11	25.0	0	75.0
12	L 12	19.3	2.0	78.8
13	L 13	21.3	1.3	77.5
14	L 14	23.0	0.7	76.3
15	L 15	24.0	0.26	75.7
16	L 16	24.0	0.3	75.7

【0047】

※ ※ 【表3】

実施例 番号	高屈折率膜組成 (重量%)			屈折率	膜厚 (nm)
	TiO ₂	SiO ₂	Au		
1	85	0	15	2.20	100
2	73	12	15	2.07	101
3	68	17	15	2.00	107
4	61	23	15	1.95	108
5	51	26	23	1.86	108
6	57	28	15	1.86	108
7	61	31	8	1.86	111
8	48	37	15	1.80	110
9	26	51	23	1.76	123
10	28	57	15	1.76	122
11	31	61	8	1.76	120
12	33	67	0	1.76	101
13	33	67	0	1.76	101
14	33	67	0	1.76	100

(9)

15				16	
15	32	64	4	1.76	105
16	33	67	0	1.76	100

【0048】

* * 【表4】

実施例 番号	低屈折率膜組成 (重量%)		屈折率	膜厚 (nm)
	SiO ₂	Au		
1	100	0	1.46	77
2	100	0	1.46	77
3	100	0	1.46	78
4	100	0	1.46	79
5	100	0	1.46	79
6	100	0	1.46	80
7	100	0	1.46	80
8	100	0	1.46	80
9	100	0	1.46	81
10	100	0	1.46	81
11	100	0	1.46	81
12	77	23	1.46	87
13	85	15	1.46	90
14	92	8	1.46	91
15	97	3	1.46	92
16	96	4	1.46	91

【0049】

※ ※ 【表5】

実施例 番号	Tvis (%)	透過光 色調	透過光の色度		Rvis (%)	
			a	b	膜面	両面
1	71.0	緑	-6.9	-3.4	0.6	3.8
2	72.2	緑	-6.7	-3.3	0.7	3.7
3	73.9	緑	-6.3	-2.9	0.6	3.8
4	74.0	緑	-6.2	-4.1	0.8	3.6
5	66.2	緑	-8.4	-7.8	0.4	3.0
6	74.1	緑	-5.6	-5.2	0.7	3.6
7	82.0	緑	-2.8	-2.6	0.9	4.0
8	73.4	緑	-3.1	-6.5	0.6	3.7
9	64.8	青	0.8	-10.5	0.4	3.4
10	73.2	青	0.5	-7.0	0.7	3.7
11	81.6	青	0.3	-3.5	0.9	4.1
12	76.8	赤紫	9.8	-5.3	0.4	3.2
13	81.2	赤紫	6.5	-3.5	0.7	3.8
14	85.6	赤紫	3.3	-1.8	0.9	4.1
15	81.0	紫	2.4	-2.7	0.9	4.1
16	85.6	赤紫	2.5	-0.8	0.9	4.3

【0050】

★ ★ 【表6】

(10)

比較例 番号	塗布液 番号	高屈折率膜組成 (重量%)			屈折率	膜厚 (nm)
		TiO ₂	SiO ₂	Au		
1	H5	51	26	23	1.86	70
2	H5	51	26	23	1.86	160
3	H5	51	26	23	1.86	108
4	H5	51	26	23	1.86	108

【0051】

* * 【表7】

比較例 番号	塗布液 番号	低屈折率膜組成 (重量%)		屈折率	膜厚 (nm)
		SiO ₂	Au		
1	L5	100	0	1.46	77
2	L5	100	0	1.46	77
3	L5	100	0	1.46	50
4	L5	100	0	1.46	120

【0052】

※ ※ 【表8】

比較例 番号	Tvis (%)	透過光の色度		Rvis (%)	
		a	b	膜面	両面
1	58.0	-7.9	-7.4	3.0	6.3
2	55.2	-7.7	-7.3	4.0	7.1
3	56.9	-7.3	-7.9	3.2	6.6
4	54.0	-7.2	-7.1	4.2	7.6

【0053】 【実施例16】

光学フィルタの作製

酸化セリウム研磨材で表面を研磨・洗浄した59cm×89cmで3.2mmの厚みの高歪点を有する無着色フロートガラス板（歪点575℃、屈折率=1.50）の片側表面をフレキシコート法により表1に示す塗布液H16をコーティングし、160W/cmの高圧水銀ランプを用いて10cmの距離から15mW/cm²の照射強度で30秒間の紫外線照射を行い、表3に示す組成、屈折率、および膜厚をそれぞれ有する第1層の高屈折率膜を形成した。続いて、該第1層膜の上に表2に示す塗布液L16を塗布し、コンベア搬送式赤外線加熱炉（炉内温度300℃）でガラス温度250℃に加熱して、表4に示す組成、屈折率、および膜厚をそれぞれ有する第2層の着色低屈折率膜を形成した。このようにして高屈折率着色膜およびその上に形成した低屈折率膜からなる反射防止着色膜を被覆したガラス板を得た。この反射防止着色膜被覆ガラス板の光学特性の測定結果を表5に示す。

【0054】 上記ガラス板の反射防止着色膜を形成した面（第一面）とは反対側のガラス表面（第二面）の周辺

部（幅約10mm）に、光遮蔽層として、黒色のインクをシルクスクリーン印刷で印刷し、引き続いてその黒色印刷層の上にアース電極として導電性銀ペーストを印刷し、500℃で焼成した。そしてこの第二面の全体の上に、スパッタ法により電磁波遮蔽層として次のような銀と無機酸化物微粒子の多層膜を形成した。この多層膜は上記ガラス板の第二面に、SnO₂ (34) -ZA0 (7) -AgPd0.4 (8) -ZA0 (7) -SnO₂ (50) -ZA0 (7) -AgPd0.4 (9) -ZA0 (7) -SnO₂ (52) -ZA0 (7) -AgPd0.4 (7) -ZA0 (7) -SnO₂ (35) の順に14層積層した。なお、「ZA0」は、Zn (94重量%)、Al (6重量%) のメタルターゲットから酸素反応性スパッタリングで得られた複合金属酸化物膜であり、「AgPd0.4」はAg (99.6重量%) Pd (0.4重量%) のメタルターゲットからアルゴンガスによるスパッタリングで得られた合金膜である。また括弧内は膜厚 (nm) である。この多層膜は2.5Ω/□のシート抵抗および12%の近赤外線透過率を有している。もし、この多層膜を無着色のフロートガラス板の片側表面に成膜した場合の透過色調（色度）はLab表色系で表わして、a=-2.4で、b=0.7であり、黄緑色を示した。第一面に反

(11)

19

射防止膜を、第二面に電磁波遮蔽層をそれぞれ形成したガラス板を電磁波遮蔽層がPDPに面するように密着配置させた場合に、干渉縞であるニュートンリングを生じさせないために、そしてもしガラス板が破損した場合の破片飛散防止膜として、PDPに面する表面側に微少な凹凸を形成させたプラスチックフィルムを上記ガラス板の第二面に張合せ、PDP用光学フィルタを得た。得られた光学フィルタの透過色調は $a=0.2$ 、 $b=0.3$ であり、中性灰色を示した。

【0055】 [実施例17] 実施例16における、表面 10 に微少な凹凸を形成させたプラスチックフィルムを張り

20

合わせる代わりに、市販の破片飛散防止膜兼用の反射防止フィルム（屈折率の異なる材料の膜を複数重ねて蒸着したもの。）を上記ガラス板の第二面に張合せ、PDP用光学フィルタを得た。

【0056】

【発明の効果】以上発明の詳細な説明で述べたように、本発明によれば可視光の反射防止性能が優れ、しかも透過光の色調を自由に制御することができ、可視光透過率が高い反射防止着色膜被覆ガラス物品が得られる。そしてこの反射防止着色膜被覆ガラス物品を用いて高性能のPDP用の光学フィルタが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FI

テマコード (参考)

G 0 9 F 9/30

3 1 6

H 0 1 J 11/02

E

H 0 1 J 11/02

G 0 2 B 1/10

A